

Our Ref.: KON-1865

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

-----X
In re Application of: :
Noriyuki Kokeguchi :
Serial No.: :
Filed: CONCURRENTLY HEREWITH :
For: RECORDING MATERIAL AND IMAGE :
FORMING METHOD :
-----X

March 19, 2004

Commissioner of Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

S I R :

With respect to the above-captioned application, Applicant(s) claim the priority of
the attached application(s) as provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,



MUSERLIAN, LUCAS and MERCANTI
Attorneys for Applicants
475 Park Avenue South
New York, NY 10016
(212) 661-8000

Enclosure:
Certified Priority Document Japanese Patent
JP 2003 090802 Filed March 28, 2003

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 8 日
Date of Application:

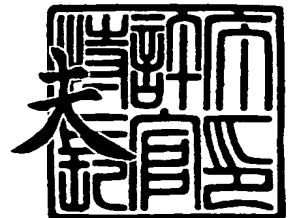
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 0 8 0 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 9 0 8 0 2]

出 願 人 コニカミノルタホールディングス株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2591869

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02F 1/17
G09F 9/37

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 荅口 典之

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 記録材料及び画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に磁気泳動性着色粒子及び光重合性組成物を含有する層を有する記録材料であって、前記磁気泳動性着色粒子が白色粒子又は黒色粒子を含むことを特徴とする記録材料。

【請求項 2】 支持体上に磁気泳動性着色粒子及び光重合性組成物を含有する層を有する記録材料であって、前記磁気泳動性着色粒子がイエロー色粒子、マゼンタ色粒子、シアン色粒子を含むことを特徴とする記録材料。

【請求項 3】 支持体上に磁気泳動性着色粒子及び光重合性組成物を内包するマイクロカプセルを含むことを特徴とする記録材料。

【請求項 4】 支持体上に磁気泳動性着色粒子及び光重合性組成物を含む記録材料であって、前記支持体が一定間隔で凹状加工した支持体であることを特徴とする記録材料。

【請求項 5】 支持体上に磁気泳動性着色粒子及び光重合性組成物を含む記録材料に光照射することにより該光重合性組成物を光硬化した後に、磁界を付与することにより前記磁気泳動性着色粒子を磁気泳動させることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 6】 支持体上に磁気泳動性着色粒子及び光重合性組成物を含む記録材料に磁界を付与し該磁気泳動性着色粒子を磁気泳動させた後に、光照射により前記光重合性組成物を光硬化することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 7】 支持体上に磁気泳動性着色粒子及び光重合性組成物を含む記録材料に光照射することにより該光重合性組成物を光硬化した後に、磁界を付与することにより前記磁気泳動性着色粒子を磁気泳動させ、次いで光照射により光硬化を行って該磁気泳動性着色粒子を不動化することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、簡便なドライ処理で画像保存性に優れる新たな記録材料及びその画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年のデジタルスチルカメラの爆発的な普及、インターネットインフラの整備、エコロジーや環境保全意識への高まりから、より簡便で廃材が生じない新たなカラープリント技術の開発が望まれている。

【0003】

従来より種々のカラープリント技術が知られている。ハロゲン化銀を用いたプリント方式は現像処理工程で環境に負荷がかかる廃材が生じる。インクジェット方式、昇華色素転写方式、色素溶融転写方式は、カートリッジやリボン等の色材供給部の廃材が生じる。

【0004】

廃材が生じないプリント方式として、熱ヘッドによる画像形成と光定着を用いる方式（例えば、特許文献1参照。）、感光性マイクロカプセル、色素前駆体、加圧によるマイクロカプセル破壊を用いた方式（例えば、特許文献2参照。）、色材、感光性マイクロカプセルを用いた方式（例えば、特許文献3参照。）、発色現像主薬酸化体前駆体と感光性マイクロカプセルを用いた方式（例えば、特許文献4参照。）が開示されている。また、磁気泳動を用いた表示装置又は表示材料として、粒子と分散媒のカラー化パターン組合せ方法（例えば、特許文献5参照。）、磁気泳動粒子を含むリライタブル表示材料（例えば、特許文献6参照。）、二色性微粒材料を用いる表示材料（例えば、特許文献7参照。）が開示されている。

【0005】

いづれの公知文献においても、本発明に係る磁気泳動特性を有する着色粒子と光重合性組成物を併せて用いて、光硬化と磁気泳動現象を複合させた方式のプリント記録技術は開示されていない。

【0006】

【特許文献1】

特開平 6-127121 号公報

【0007】

【特許文献 2】

特開 2001-312058 号公報

【0008】

【特許文献 3】

特開 2002-268237 号公報

【0009】

【特許文献 4】

特開 2001-142204 号公報

【0010】

【特許文献 5】

特開平 6-118882 号公報

【0011】

【特許文献 6】

特開 2002-148665 号公報

【0012】

【特許文献 7】

特開 2001-183707 号公報

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、簡便な処理方法と材料構成を用いて、画像保存性に優れる新たな記録材料及びその画像形成方法を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明の前記目的は、以下の手段により達成できる。

【0015】

(1) 支持体上に磁気泳動性着色粒子及び光重合性組成物を含有する層を有する記録材料であって、前記磁気泳動性着色粒子が白色粒子又は黒色粒子を含む

ことを特徴とする記録材料。

【0016】

(2) 支持体上に磁気泳動性着色粒子及び光重合性組成物を含有する層を有する記録材料であって、前記磁気泳動性着色粒子がイエロー色粒子、マゼンタ色粒子、シアン色粒子を含むことを特徴とする記録材料。

【0017】

(3) 支持体上に磁気泳動性着色粒子及び光重合性組成物を内包するマイクロカプセルを含むことを特徴とする記録材料。

【0018】

(4) 支持体上に磁気泳動性着色粒子及び光重合性組成物を含む記録材料であって、前記支持体が一定間隔で凹状加工した支持体であることを特徴とする記録材料。

【0019】

(5) 支持体上に磁気泳動性着色粒子及び光重合性組成物を含む記録材料に光照射することにより該光重合性組成物を光硬化した後に、磁界を付与することにより前記磁気泳動性着色粒子を磁気泳動させることを特徴とする画像形成方法。

【0020】

(6) 支持体上に磁気泳動性着色粒子及び光重合性組成物を含む記録材料に磁界を付与し該磁気泳動性着色粒子を磁気泳動させた後に、光照射により前記光重合性組成物を光硬化することを特徴とする画像形成方法。

【0021】

(7) 支持体上に磁気泳動性着色粒子及び光重合性組成物を含む記録材料に光照射することにより該光重合性組成物を光硬化した後に、磁界を付与することにより前記磁気泳動性着色粒子を磁気泳動させ、次いで光照射により光硬化を行って該磁気泳動性着色粒子を不動化することを特徴とする画像形成方法。

【0022】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0023】

本発明の請求項1の記録材料は、支持体上に磁気泳動性着色粒子及び光重合性組成物を含有する層を有する記録材料であって、前記磁気泳動性着色粒子が白色粒子又は黒色粒子を含むことを特徴とする。カラー画像として観察するには、Y（イエロー）・M（マゼンタ）・C（シアン）のフィルター、ないしはB（ブルー）・G（グリーン）・R（レッド）のフィルターを用いてもよいし、磁気泳動性を持たない白色、黒色、Y、M、C、B、G、R又は他の色の着色粒子を用いてもよい。

【0024】

請求項2の記録材料は、支持体上に磁気泳動性着色粒子及び光重合性組成物を含有する層を有する記録材料であって、前記磁気泳動性着色粒子がイエロー色粒子、マゼンタ色粒子、シアン色粒子を含むことを特徴とする。

【0025】

本発明の磁気泳動性着色粒子は磁気泳動性を示せば無機粒子、有機粒子、また単一の化学組成である必要はなくこれらの混合粒子であってもよい。また着色は白色、黒色、イエロー色、マゼンタ色、シアン色等の各色であってよい。さらに、混合粒子の場合は、磁気泳動性を発現させる化学種、下地色を遮蔽する化学種、着色性を与える化学種等のように、粒子内の化学種の機能を融和させた混合粒子であってもよい。

【0026】

本発明に係る磁気泳動性着色粒子は、黒色マグネタイト、二酸化クロム、スピネルフェライト、マグネトプランバイトフェライト、黒色酸化鉄、多孔性酸化鉄、二酸化マンガン含有酸化鉄、二酸化クロム、等の酸化物磁性材料や、コバルト、鉄、銅、ニッケル、クロム、ステンレス、これらの合金系等から選択される金属磁性材料を含んでよい。市販品としては、例えば、トダカラーKN-320（戸田工業（株）製）のマグネタイト、タロックスBL-50（チタン工業（株）製、合成酸化鉄）、ステンレス網DAP410L（大同特殊製鋼（株）製）、ケイ素網、ステンレス網としてはSUS343、SUS343L、SUS405、SUS410L、SUS430、SUS434、SUS329JI等が挙げられ

る。

【0027】

磁気泳動性粒子を着色させる方法としては、着色した磁性粒子を用いてもよいし、スプレードライ法や転動流動造粒コーティング法や特開2002-273193号公報に記載されている二色性微粒作製法を用いて磁気泳動性粒子の磁性粒子や樹脂を着色させてもよい。

【0028】

着色磁性粒子としては、黄色粒子（酸化コバルト、酸化チタン、酸化ニッケル）、緑色粒子（酸化チタン、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化亜鉛）、青色顔料（酸化コバルト、酸化アルミニウム）、赤色顔料（酸化鉄）等が挙げられる。

【0029】

本発明に係る磁気泳動性着色粒子は、顔料を高分子樹脂と複合させた、特開2002-311646号、同2003-15352号、同2002-236386号、同2002-214913号、同2001-281928号、同2001-249497号等の各公報に記載の粒子を含んでもよい。

【0030】

本発明に係る磁気泳動性着色粒子は、着色媒体としてスチレン系、アクリル系、エポキシ系、ポリエステル系の合成樹脂を含んでよく、例えば、スプレードライ法等により前記着色媒体を被覆させ、その後、着色成分を被覆させたり、樹脂を染料で染色させてもよい。また、合成樹脂を被覆した粒子は散乱性を持たせて白色磁性粒子として用いることができる。着色成分を媒染させる高分子樹脂としては、例えば、米国特許第4,50,626号明細書の第58～59欄や、特開昭61-88256号公報の32～41頁、特開昭62-244043号公報、特開昭62-244036号公報等に記載の化合物を挙げることができる。

【0031】

染料着色成分としては公知の染料を用いることができ、具体的には欧州特許第549,489A号明細書に記載の染料や、特開平7-152129号公報のEx F2～6の染料、特開平3-251840号公報308ページに記載のA1-1～11の染料、特開平6-3770号公報記載の染料、特開平1-28075

0号公報の2ページ左下欄に記載の一般式(I)、(II)、(III)で表される化合物、同公報3ページ左下欄～5ページ左下欄に挙げられた例示化合物(1)～(45)、特開平1-150132号に記載の化合物、森賀、吉田「染料と薬品」9、84頁(化成品工業協会)、「新版染料便覧」242頁(丸善、1970)、R. Garner「Reports on the Progress of Appl. Chem」56、199頁(1971)、「染料と薬品」19、230頁(化成品工業協会、1974)、「色材」62、288頁(1989)、「染料工業」32、208等に記載の化合物、リサーチディスクロージャー(以下RDと略記)第176巻Item/17643(1978年12月)の25～26頁、RD第184巻Item/18431(1979年8月)に記載の化合物、RD第187巻Item/18716(1979年11月)の649～650頁、RD第308巻Item/308119(1989年12月)の1003頁に記載されている化合物を挙げることができる。これらの染料は、磁気泳動粒子の分散媒に用いてもよい。

【0032】

さらに着色成分としては、イエロー色の好ましい例として、例えば、C. I. (カラーインデックス)ダイレクトイエロー86、C. I. アシッドイエロー23、C. I. アシッドイエロー79、C. I. ピグメントイエロー74、C. I. ピグメントイエロー128等、C. I. 番号のY-3、Y-167、Y-97、Y-74、Y-12、Y-14、Y-17、Y-55、Y-83、Y-154、Y-95、Y-193、Y-83、Y-34、Y-128、Y-93、Y-110、Y-139、Y-199、Y-147、Y-109、Y-13、Y-151、Y-154で示される化合物を挙げることができる。マゼンタ色の好ましい例として、例えば、アシッドレッド52、C. I. Project Mazenta、C. I. ピグメントレッド122、C. I. 番号のR-48:1、R-53:1、R-49:1、R-48:3、R-48:2、R-57:1、R-63:1、R-58:4、O-16、R-112、R-3、R-170、R-5、R-146、R-81、V-19、R-122、R-257、R-254、R-202、R-211、R-213、R-268、R-177、R-17、R-23、

R-31で示される化合物を挙げることができる。また、シアン色の好ましい例として、例えば、C. I. アシッドブルー9、C. I. ダイレクトブルー199、C. I. ピグメントブルー15:3、C. I. 番号のB-15、B-15:1~4、B-27で示される化合物を挙げることができる。

【0033】

本発明に好ましく用いられる着色磁気泳動性粒子として、前記金属磁性材料に樹脂を被覆させ、さらに白色や黒色やイエロー色やマゼンタ色やシアン色に着色した粒子や、前記金属磁性材料に着色成分を混合又は相溶させた粒子を挙げることができる。

【0034】

本発明に係る光重合性組成物とは、重合性基を有する光重合性化合物、光重合開始剤、分光増感剤、可塑剤、界面活性剤、光感度向上剤等の総称であり、光重合性組成物の中には少なくとも光重合性化合物、光重合開始剤、分光増感剤を含むことが好ましい。光重合性化合物の重合性基としては、例えば、ビニル基分子内1個又は複数個以上含む化合物を用いることができる。ビニル基を有する化合物としてアクリル酸類、アクリル酸エステル類、アクリル酸アミド類、メタクリル酸類、メタクリル酸エステル類、メタクリル酸アミド類、無水マレイン酸類、マレイン酸エステル類、イタコン酸類、イタコン酸エステル類、スチレン類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、N-ビニル複素環類、アリールエーテル類、ビニルエステル類、N-ビニル複素環類、アリールエーテル類、アリルエステル類、アクリロイル基やメタクリロイル基やアリル基や不飽和ポリエステル基やビニルオキシ基やアクリルアミド基を含有する化合物等を挙げることができる。

【0035】

光重合開始剤としては光照射により光重合性化合物を重合させるトリガーを与える化合物であればよく、トリガーとしてはラジカル発生化合物、カチオンやアニオンのイオン性化合物を発生する化合物等を挙げることができる。ラジカル発生としては、ベンゾインアルキルエーテルのようなNorrish type I開裂により単独でラジカルを発生する（ハロゲン化物、ホスフィンオキシド化合物、有機硫黄化合物、オキシムエステル類、過酸化物等）ものや、他の分子と

の相互作用により効率よくラジカルを発生する系、Monroe, Chemical Review [93], 435-446 (1995)、S. P. Pappas, J. Rad. Curing, 14 [3], 6 (1987)、G. L. Bassi, J. Rad. Curing, 14 [3], 18 (1987)、E. Kustormann, Wiss. Zeitschr. THLM, 29 [3], 287 (1987)、徳丸克巳, 「増感剤」, 講談社サイエンティフィック, pp 64 (1987)、梅原明, 「高分子学会87/3印刷・情報記録研究会」, pp 5 (1987)、「フォトポリマーテクノロジー」, 日刊工業新聞社(1988)に記載の系や色素増感系を挙げることができる。具体的には、芳香族カルボニル化合物、アセトフェノン類、有機過酸化物、ジェニルハロニウム塩、有機ハロゲン化物、2, 4, 6-置換-S-トリアジン類、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール2量体、アゾ化合物、金属アレーン錯体、チタノセン化合物、有機ボーレート錯体又はその染料塩、特開昭62-150242号、同64-60606号、特開平3-20260号、同3-116043号等の各公報に記載の化合物が挙げられる。

【0036】

分光増感剤とは光吸収により前記光重合開始剤又は光重合性化合物に電子又はエネルギーを伝達できる化合物であり、例えば公知の分光増感色素を用いることができる。好ましい分光増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、オキサノール色素、スウエアリウム色素、トリアリールメタン色素、ピリリウム色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素及びヘミオキサノール色素等を挙げることができる。具体的には、米国特許第4, 617, 257号明細書、特開昭59-180550号、同64-13546号、特開平5-45828号、同5-45834号の各公報、米国特許第3, 615, 641号明細書、特開昭63-23145号公報、米国特許第4, 183, 756号、同4, 225, 666号の各明細書、RD第176巻Item/17643 (1978年12月)、同第184巻Item/18431 (1979年8月)、同第187巻Item/18716 (1979年11月)及び同第308巻Item/308119 (1989年12月)に記載の化合物を

挙げることができる。本発明に用いることのできる分光増感剤は、自己光吸収又は共存するラジカル発生化合物等の光重合性組成物により可視光域の光吸収が消色することが好ましい。

【0037】

光重合性組成物は、前記光重合性化合物、光重合開始剤、分光増感剤から選ばれる複数機能を1つの分子内に併せ持つ複合機能性化合物であってもよい。

【0038】

本発明の請求項3の記録材料は、支持体上に磁気泳動性着色粒子及び光重合性組成物を内包するマイクロカプセルを含むことを特徴とする。マイクロカプセルは公知の技術を用いて作製することができる。具体的には米国特許第2,800,457号、同第2,800,458号、同第3,111,407号、同3,281,282号、同第3,287,154号、同3,418,250号、同3,660,304号、同3,773,695号、同3,793,268号、同3,796,669号、同3,914,511号、同4,001,140号、同4,087,376号、同4,089,802号、同4,025,455号の各明細書、特公昭38-19574号、同昭42-446号、同昭42-771号、同36-9168号、同48-40347号、同49-24159号、同48-80191号、同48-84086号、同51-9079号の各公報、特開昭51-9079号公報、英国特許第952,807号、同第965,074号、同第990,443号、同第930,422号の各明細書、近藤保編「マイクロカプセル」日本規格協会(1991)等が挙げられる。マイクロカプセル作製方法としては、水溶液からの相分離法、コアセルベーション法、界面重合法、モノマー *in situ* 重合法、熔融分散冷却法、スプレードライニング法、等がある。マイクロカプセル壁材としては、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、イソシアネートポリオール、イソシアネート、尿素ホルムアルデヒド系、尿素ホルムアルデヒド-レゾルシノール系、メラミンホルムアルデヒド系、ヒドロキシプロピルセルロース系等が挙げられる。マイクロカプセルの平均粒子径は0.01~50 μm が好ましい。マイクロカプセル内には、少なくとも電気泳動性着色粒子、光重合性化合物、分光増感剤、光重合開

始剤を含有させることができる。また、白色や黒色等の非磁性粒子をマイクロカプセル内の磁気泳動分散媒に含むことができる。

【0039】

本発明の請求項4の記録材料は、支持体上に磁気泳動性着色粒子及び光重合性組成物を含む記録材料であって、前記支持体が一定間隔で凹状加工した支持体であることを特徴とする。用いることのできる支持体の素材としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン類、ポリカーボネート類、セルロースアセテート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンジナフタレンジカルボキシラート、ポリエチレンナフタレート類、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、ポリビニルアセタール類、ポリスチレン等の合成プラスチックフィルムも好ましく使用できる。また、シンジオタクチック構造ポリスチレン類も好ましい。これらは特開昭62-117708号、特開平1-46912、同1-178505号の各公報に記載されている方法により得ることができる。更に、写真用原紙、印刷用紙、バライタ紙、及びレジンコート紙等の紙支持体ならびに上記プラスチックフィルムに反射層を設けた支持体、特開昭62-253195号公報（29～31頁）に支持体として記載されたものが挙げられる。RDN o. 17643の28頁、同N o. 18716の647頁右欄から648頁左欄及び同N o. 307105の879頁に記載されたものも好ましく使用できる。これらの支持体には、米国特許第4, 141, 735号明細書に記載のようにガラス転移温度（ T_g ）以下の熱処理を施すことで、巻き癖をつきにくくしたものをを用いることができる。また、これらの支持体表面を、支持体と他の構成層との接着の向上を目的に表面処理を行っても良い。グロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ処理、火炎処理を表面処理として用いることができる。更に、公知技術第5号（1991年3月22日アズテック有限会社発行）の44～149頁に記載の支持体を用いることもできる。更に、RDN o. 308119の1009頁やプロダクト・ライセンシング・インデックス、第92巻P108の「Supports」の項に記載されているものが挙げられる。

【0040】

凹状加工は、レーザー加工、カレンダーロール加工、スクリーン板によるリブ

ペースト印刷等の公知の加工方法を用いることができる。凹状加工の各凹部は支持体に対してストライプ状に形成されてもよいし、ハニカム状に形成されてもよい。複数の凹部の各々の間隔は一定間隔であってもよく、この間隔は $1 \sim 300 \mu\text{m}$ 間隔が好ましい。凹部の深さは、支持体厚みの 0.3 倍 ~ 0.7 倍の範囲にあることが好ましい。レーザー加工の場合は、エキシマレーザーの出力をコントロールして凹部深さをコントロールし、カレンダーロール加工の場合はセラミックス溶射されたロール表面をレーザーにより彫刻加工し、該ロールの温度を支持体のガラス転移温度より高くして一定圧力で押しつけ、スクリーン板によるリブペースト印刷による加工の場合は、 $1 \sim 300 \mu\text{m}$ ピッチのスクリーンを用いてリブペーストを積層して加工することにより、深さをコントロールすることができる。凹状加工の各凹部には、少なくとも磁気泳動性着色粒子、光重合性組成物を含有させることができる。

【0041】

本発明の記録材料には、白色粒子として、二酸化チタン（アナターゼ型又はルチル型のいずれでも良い）、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム及び水酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、リン酸マグネシウム、リン酸水素マグネシウム、アルカリ土類金属塩、タルク、カオリン、ゼオライト、酸性白土、ガラス、有機化合物として、ポリエチレン、ポリスチレン、アクリル樹脂、アイオノマー、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素-ホルマリン樹脂、メラミン-ホルマリン樹脂、ポリアミド樹脂などが単体又は複合混合で、又は粒子中に屈折率を変化させるボイドを有する樹脂を用いてもよい。また、黒色粒子として、カーボンブラック、非磁性酸化鉄、黒鉛等やこれらの混合物を用いてもよい。これらの白色粒子と黒色粒子は非磁性であってもよい。

【0042】

本発明の記録材料には、球状、円柱状等の形状のスペーサー粒子を用いることができる。スペーサー粒子が球状の場合、平均粒径が $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ の粒子が好ましい。スペーサー粒子は感光性樹脂を用いてもよく、非感光性樹脂を用いてもよい。ポジ型感光性樹脂として、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジスル

ホン酸エステルとの混合物を用いることができる。ネガ型感光性樹脂としては、環化ゴムービスアジド系、フェノール樹脂ーアジド系、アクリル系樹脂、化学増感系等を用いることができる。樹脂としては、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等を用いることができる。スペーサー粒子の機械的特性向上のために、シリカ、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、タルク、着色顔料、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ベリリア、ムライト、コージライト、ガラスセラミックス粉末、バライド等を粒子中に添加させてもよい。

【0043】

本発明の記録材料には白色散乱層を含むことができる。本発明の白色散乱層とは、白色散乱層を前方散乱の状態で色度計で測定した場合、L a b 色度系で、 a^* の絶対値が10以下、 b^* の絶対値が10以下、 L^* が70以上の値を示す色調の構成層を言う。本発明の白色散乱層の構成は、前記白色粒子とバインダーを含む構成や、バインダー中に屈折率がバインダーと異なる光散乱性のボイドを含む構成等が挙げられる。バインダーは特開昭64-13546号公報の71～75頁に記載されたものが挙げられる。また、バインダーとして、透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン、アラビアゴム、ポリ（ビニルアルコール）、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ（ビニルピロリドン）、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メチルメタクリル酸）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（メタクリル酸）、コポリ（スチレンー無水マレイン酸）、コポリ（スチレンーアクリロニトリル）、コポリ（スチレンーブタジエン）、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（ビニルアセテート）、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類、疎水性透明バインダーとして、ポリビニルブチラール、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリル酸、ポリウレタン等が挙げら

れる。これらのバインダは2種以上を併用して用いてもよい。

【0044】

本発明の記録材料には、20℃における比誘電率が2.35以上10.0以下の有機溶媒を含むことができる。本発明の比誘電率とは20℃における真空に対する誘電率であり市販の測定装置、例えば誘電率測定装置 HP E5050A HEWLETT PACKARD等で測定可能である。また、「化学便覧 改訂4版(II)」丸善株式会社、「溶剤ハンドブック 第I版」(講談社サイエンティフィク)に値が記載されている。誘電率測定対象物が20℃で液体でない場合は、加熱融解し過冷却液体として測定するか、比誘電率既知の液体と混合して比誘電率を測定して、質量分率対比誘電率の関係を外挿して求めることが可能である。具体的化合物としては、エチルベンゼン、ジブチルアミン、ジブチルエーテル、ジプロピルアミン、ペンチルアミン、エチルヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、クロロホルム、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、ブチルアミン、酢酸ブチル、プロモベンゼン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、クロロベンゼン、ピペリジン、酢酸エチル、酢酸プロピル、クロロペンタン、酢酸メチル、臭化ブチル、ジシクロヘキシルアミン、アニリン、テトラヒドロフラン、塩化ブチル、モルフォリン、塩化プロピル、塩化メチレン、マロン酸ジエチル、臭化プロピル、臭化エチル、臭化メチル、ジクロロエタン、塩素化パラフィン、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、トリ-2-エチルヘキシル-ホスフェート、トリクレジルホスフェート、特開2001-117205号公報記載のS-1～S-18の化合物等が挙げられる。

【0045】

本発明の記録材料には、ポリビニルアルコールを含む保護層を用いることができる。本発明のポリビニルアルコールとは、 $-(CH_2CH(OH))-$ を部分構造に有する化合物であればよく、末端アルキル変性ポリビニルアルコール、末端メルカプト基変性ポリビニルアルコール、アセチル化ポリビニルアルコール、ブチラール化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールも含まれる。ポリビニルアルコールとしては鹸化度8

0～99.9%、重合度300～3500のものが好ましい。市販品は「PVA製品総合カタログ」（信越化学）や「クラレポバル」（クラレ）に記載されている化合物を使用できる。具体的化合物としては、信越化学製の、A、C-17GP、C-20、C-25GP、MA05GP、MA-17GP、MA-23GP、PA-05GP、PA-10GP、PA-15GP、PA-18GP、PA-20GP、PA-24GP、クラレのPVA-105、PVA-117、PVA120、PVA-124、PVA-126H、PVA-135H、PVA-617、PVA-624、PVA-706、MP-102、MP-202、MP-103、MP-203等が挙げられる。「ポバル」長野浩一、山根三郎、豊島賢太郎（高分子刊行会）、C. A. Finch編のPolyvinyl Alcohol-Developments（John. Wiley & Sons Ltd., 1992）のP. 77～156にポリビニルアルコールについての詳しい記載がある。ポリビニルアルコールを含む保護層は、前記バインダーを形成する高分子と併用して使用してもよい。添加方法等は欧州特許第698, 816号明細書、米国特許第5, 567, 473号明細書、米国特許第5, 695, 862号明細書に記載の方法を用いることができる。

【0046】

本発明の記録材料は、支持体を除いた支持体から見て磁気泳動性着色粒子がある側の全構成層の含水率が0.01～10%であることが好ましい。この場合の含水率とは以下のように定義する。記録材料を40℃相対湿度60%に48時間以上放置した時の記録材料の単位面積あたりの質量を質量1とし、次に、記録材料を真空雰囲気中に4時間放置した直後の記録材料の質量を質量2とし、含水率＝（質量1－質量2）／質量2（%）と定義する。含水率は記録材料のバインダーの選択や、記録材料作製時の乾燥条件の制御、記録材料の封止材料の選択等の方法により、目的とする値に調整できる。

【0047】

本発明の記録材料の支持体から見て磁気泳動性着色粒子がある側の表面粗さ（Ra）がJIS B0601で0.01～2.0μmであることが好ましい。Raが0.01より小さい場合は、表面平滑性により記録材料重ね合わせ時の搬送

性が劣り、 R_a が2.0より大きい場合は、表面凹凸により電界強度の不均一が生じて電気泳動特性が不安定になるという不具合を生じる。

【0048】

本発明の記録材料には熱硬化性樹脂を含むことができる。磁気泳動媒体に熱硬化性樹脂を混和させ、加熱硬化することにより、磁気泳動性着色粒子の固定化が可能で、さらに画像形成後の耐候性が向上する。熱硬化性樹脂としては、ポリイソシアネート系、エポキシ系、アクリル系、シリコン系、ポリウレタン系、尿素系、フェノール系、ホルムアルデヒド系、エポキシポリアミド系、メラミン系、アルキド系樹脂が挙げられる。具体的には、タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202（武田薬品製）、デスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールN、デスモジュールHL（住友バイエル社製）、コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL（日本ポリウレタン製）が挙げられる。熱硬化性樹脂のガラス転移温度（ T_g ）は60℃～150℃が好ましい。加熱温度が60℃より低いと磁気泳動性着色粒子定着性が十分でなく画像の耐候性が劣化し、220℃より高い温度では記録材料の表面光沢が劣化する等の不具合が生じる。

【0049】

本発明の記録材料においては、RD17643、RD18716及びRD308119に記載の化学増感剤、分光増感剤、強色増感剤、カブリ防止剤、安定剤、RD308119、RD17643、RD18716に記載の色濁り防止剤、色素画像安定剤、増白剤、紫外線吸収剤、光吸収剤、光散乱剤、フィルター染料、バインダー、スタチック防止剤、硬膜剤、可塑剤、潤滑剤、活性剤・塗布助剤、マット剤、現像剤等の添加剤を用いることができる。

【0050】

本発明の請求項5の画像形成方法は、支持体上に磁気泳動性着色粒子及び光重合性組成物を含む記録材料に光照射することにより該光重合性組成物を光硬化した後に、磁界を付与することにより前記磁気泳動性着色粒子を磁気泳動させることと特徴とする。本発明の画像形成法は、出力画像に応じた強度及び波長で画素毎

に光照射して、磁気泳動媒体を光硬化させ磁気泳動性着色粒子の移動速度に差をつけ、さらに磁界を付与して磁気泳動性着色粒子を移動させて画像を形成させることを特徴とする。

【0051】

光照射の光源としてはレーザー光源を使用することができる。レーザー光源としては、ガスレーザー（Arレーザー、He-Neレーザー、炭酸ガスレーザー、エキシマレーザー等）、固体レーザー（ルビーレーザー、Pr-YLFレーザー、Nd-YAGレーザー、Nd-ガラスレーザー、Qスイッチレーザー等）、半導体レーザー（端面発光型半導体レーザー、面発光型半導体レーザー）、色素レーザーを用いることができる。特定波長を得るためにSHG（第2高調波発生）素子等の波長変換素子と固体レーザーとを組み合わせ使用することができる。装置小型化の観点から半導体レーザーの使用が有利である。波長により感色性を分離する場合は、中心発振波長が赤色は680nm、緑色は532nm、青色は410nmの半導体レーザーを使用できる。また光照射エネルギーは、0.01～50mJ/cm²が記録材料の保存安定性と装置小型化の観点から好ましい。

【0052】

本発明においては公知の各種磁石を用いて磁界付与を行うことができる。記録材料の一面に一極性の磁石を配置したり、記録材料の両面に反対極性の磁石を配置したり、消去用補助磁石を用いることができる。

【0053】

本発明の請求項6の画像形成方法は、支持体上に磁気泳動性着色粒子及び光重合性組成物を含む記録材料に磁界を付与し該磁気泳動性着色粒子を磁気泳動させた後に、光照射により前記光重合性組成物を光硬化することを特徴とする。磁界付与は、画素毎に磁界を付与する制御してもよいし、全画素一様に磁界を付与してもよい。また、磁界付与後に磁気泳動媒体を光硬化することにより、磁気泳動性着色粒子の固定化が可能で、画像形成後の耐候性が向上する。また、画素毎に磁界を付与することにより光照射工程が減り装置の小型化が可能となる。

【0054】

また、本発明の請求項 7 の画像形成方法は、支持体上に磁気泳動性着色粒子及び光重合性組成物を含む記録材料に光照射することにより該光重合性組成物を光硬化した後に、磁界を付与することにより前記磁気泳動性着色粒子を磁気泳動させ、次いで光照射により光硬化を行って該磁気泳動性着色粒子を不動化することとを特徴とする。磁界付与による磁気泳動性着色粒子移動の前後に光硬化を行うことにより、画像鮮鋭性に優れる画像形成が行え、さらに光照射を同じ光源で行えば装置の小型化が可能である。

【0055】

光硬化に用いる光照射は、少なくとも 400 nm 以上 700 nm 以下から選ばれる複数の極大波長を有する光照射により光硬化を行うことが好ましく、各色に分光増感された光重合性組成物を含む記録材料を極大波長が 400～500 nm の青色光域、500～600 nm の緑色光域、600～700 nm の赤色光域の各域から 1 色ずつ選ばれた計 3 色の光で光硬化を行うことがより好ましい。

【0056】

【実施例】

以下、本発明を実施例にて説明するが本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0057】

(実施例 1)

坪量 180 g/m² の紙パルプの両面に高密度ポリエチレンをラミネートし、紙支持体を作製した。但し、画像を形成する側には、表面処理を施したアナターゼ型酸化チタンを 15 質量% の含有量で分散して含む溶融ポリエチレンをラミネートし、反射支持体を作製した。ペンタエリスリトールテトラアクリレート 25 部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 75 部、ペンタエリスリトールテトラキス-3-メルカプトプロピオネートを 0.2 部、Irgacure 261 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ) 0.7 部の割合で混合溶解させた液 10 部を、黒マグネタイトをアクリル性樹脂を被覆させて作製した磁気泳動性白色粒子 2、及び非磁性黒色粒子 3 であるカーボンブラックを分散させた非イオン界面活性剤 BO-10X (日光ケミカルズ製) 3 部を含むポリビニルアルコ

ール (PVA117 クラレ製) 10%水溶液中でホモジナイザーで分散して油滴状にし、この混合液を前記反射支持体上に塗布乾燥し、さらに保護層としてサイビノールEK-55 (アクリル系樹脂、サイデン化学) を 5 g/m^2 塗布乾燥し、図1に示す記録材料を作製した。

【0058】

図1に示す様に、記録材料を 1000 lux で30秒のパターン露光した後に、記録材料の両側から磁束密度 100 mT の磁界を印加したところ、露光パターンに応じて白色 (最低反射濃度)、黒色 (最高反射濃度) の色調パターンが得られた。画像形成後の記録材料を 80°C 、相対湿度 60% の恒温恒湿に投入して強制劣化を行い、投入前後での反射濃度変化率 (強制劣化後の最大反射濃度－強制劣化後の最低反射濃度) / (強制劣化前の最大反射濃度－強制劣化前の最低反射濃度) 比の百分率) を評価した。記録材料の反射濃度変化率は 87% であり良好な保存性が得られた。

【0059】

(実施例2)

実施例1の記録材料の両側から磁束密度 0 mT 、磁束密度 100 mT の磁界をパターン印加し、 1000 lux で60秒で全面光照射した後、実施例1と同様の評価を行ったところ、反射濃度変化率は 90% であり良好な保存性が得られた。

【0060】

(実施例3)

実施例1の記録材料における磁気泳動性白色粒子2を非磁性白色粒子2'に、非磁性黒色粒子3を磁気泳動性黒色粒子3'に代えた以外は、実施例1の記録材料と同様にして記録材料を作製した。図2に示す様に記録材料の両側から磁束密度 100 mT の磁界を印加して色調を揃えた後に、 1000 lux で30秒のパターン露光し、さらに記録材料の両側から磁束密度 100 mT の磁界を反転させて印加したところ、露光パターンに応じて白色 (最低反射濃度)、黒色 (最高反射濃度) の色調パターンを得た。この記録材料に対して実施例1と同様の評価を行ったところ、反射濃度変化率は 93% であり良好な保存性が得られた。

【0061】

(実施例4)

実施例1の記録材料における非磁性黒色粒子3であるカーボンブラックをC. I. Pigment Yellow 138、C. I. Pigment Red 184、C. I. Pigment Blue 68で被覆した磁気泳動性イエロー色粒子6、磁気泳動性マゼンタ色粒子7、磁気泳動性シアン色粒子8に代え、磁気泳動性白色粒子2を非磁性白色粒子2'の酸化チタンに代えて、印刷法を用いて各色をストライプ状に塗布乾燥し、図3に示す記録材料を作製した。磁界印加を各色ストライプ状に行い、実施例1と同様の操作を行って白色（最低反射濃度）、黒色（最高反射濃度）の色調パターンを得た。この記録材料に対して実施例1と同様の評価を行ったところ、反射濃度変化率は94%であり良好な保存性が得られた。また、磁界の強さを各色別々に操作したところカラー画像が得られた。

【0062】

(実施例5)

坪量180 g/m²の紙パルプの両面に高密度ポリエチレンをラミネートし、紙支持体を作製した。但し、画像を形成する側には、表面処理を施したアナターゼ型酸化チタンを15質量%の含有量で分散して含む溶融ポリエチレンをラミネートし、反射支持体を作製した。ペンタエリスリトールテトラアクリレートを25部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを75部、ペンタエリスリトールテトラキス-3-メルカプトプロピオネートを0.2部、Irgacure 261（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ）0.7部、スチレン-マレイン酸共重合体10部、実施例1の磁気泳動性白色粒子2、染料（Aldrich Blue N、Aldrich Sudan Red 7B）を混合溶解させた液100部に、ポリスチレンスルホン酸を10部を含む水溶液200部と混合して、ホモジナイザーで乳化を行った。この乳化液にpH9のメラミンホルムアルデヒド重合物を含む水溶液を加えて、攪拌しながら55℃、4時間反応させ、pH7に調整後冷却し、メラミンホルムアルデヒド樹脂を壁材とするマイクロカプセル溶液を得た。このマイクロカプセル溶液にポリビニルアルコール（PVA 117 クラレ製）10%水溶液を加え反射支持体上に塗布乾燥し、さらにサイビ

ノールEK-55（アクリル系樹脂、サイデン化学）を 5 g/m^2 塗布乾燥し図4に示す記録材料を作製した。この記録材料に対して、実施例1と同様の画像形成及び評価を行ったところ反射濃度変化率は95%であり良好な保存性が得られた。

【0063】

（実施例6）

厚さ $200\text{ }\mu\text{m}$ の白色のポリエチレンテレフタレート（通称、ホワイトPET）支持体に対して、穴あけ加工を型付けロール上でカレンダー処理することにより、ハニカム状のパターンを基材に形成した。ペンタエリスリトールテトラアクリレート（25部）、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（75部）、ペンタエリスリトールテトラキス-3-メルカプトプロピオネートを0.2部、Irgacure 261（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ）0.7部、実施例1の磁気泳動性白色粒子2、染料（Aldrich Blue N、Aldrich Sudan Red 7B）を混合溶解させた液100部を溶解させた液を、インクジェットコーティング法を用いて作製した穴に封入した。さらにサイビノールEK-55（アクリル系樹脂、サイデン化学）を 5 g/m^2 塗布乾燥し、図5に示す記録材料を作製した。この記録材料に対して実施例1に記載の画像形成方法と評価を行ったところ、反射濃度変化率は94%であり良好な生保存性が得られた。

【0064】

（実施例7）

実施例5の記録材料におけるIrgacure 261を、それぞれ3, 3'-ジメチル-1-ヘプチルインド-3'-ヘプチルチアシアニントリフェニル-n-ブチルボーレート、1, 1'-ジ-n-ヘプチル-3, 3, 3', 3"-テトラメチルインドカルボシアニントリフェニル-n-ブチルボーレート、1, 1'-ジ-n-ヘプチル-3, 3, 3', 3"-テトラメチルインドジカルボシアニントリフェニル-n-ブチルボーレートに代えて3種のマイクロカプセル溶液を作製し、このマイクロカプセル溶液を混合した以外は実施例5の記録材料と同様にして図6に示す記録材料を作製した。この記録材料に対して実施例1と同

様の画像形成方法と評価を行ったところ、反射濃度変化率は94%であった。この記録材料に対して光照射光源を最大発光波長450nm、550nm、650nmの3種で、各光源の強度を変えて露光を行い、この記録材料の両側から磁束密度100mTの磁界を印加したところ、露光に対応するカラー画像が形成された。

【0065】

(比較例1)

実施例1の記録材料におけるペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラキス-3-メルカプトプロピオネート、Irgacure 261を除いた以外は、実施例1の記録材料と同様にして図7に示す記録材料を作製した。この記録材料に対して実施例1と同様の画像形成方法と評価を行ったところ、反射濃度変化率は65%であった。

【0066】

【発明の効果】

本発明の構成により、簡便な処理方法で、画像保存性に優れた新たなカラープリント材料及びその画像形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施形態である実施例1における記録材料及び画像形成方法を示す概念図である。

【図2】

本発明の一実施形態である実施例3における記録材料及び画像形成方法を示す概念図である。

【図3】

本発明の一実施形態である実施例4における記録材料及び画像形成方法を示す概念図である。

【図4】

本発明の一実施形態である実施例5における記録材料を示す概念図である。

【図 5】

本発明の一実施形態である実施例 6 における記録材料を示す概念図である。

【図 6】

本発明の一実施形態である実施例 7 における記録材料を示す概念図である。

【図 7】

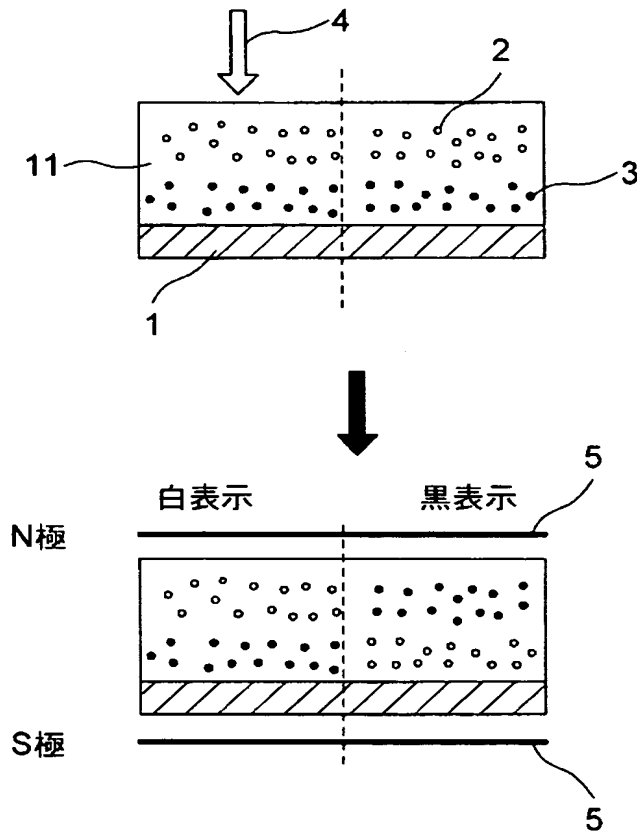
比較例 1 における記録材料を示す概念図である。

【符号の説明】

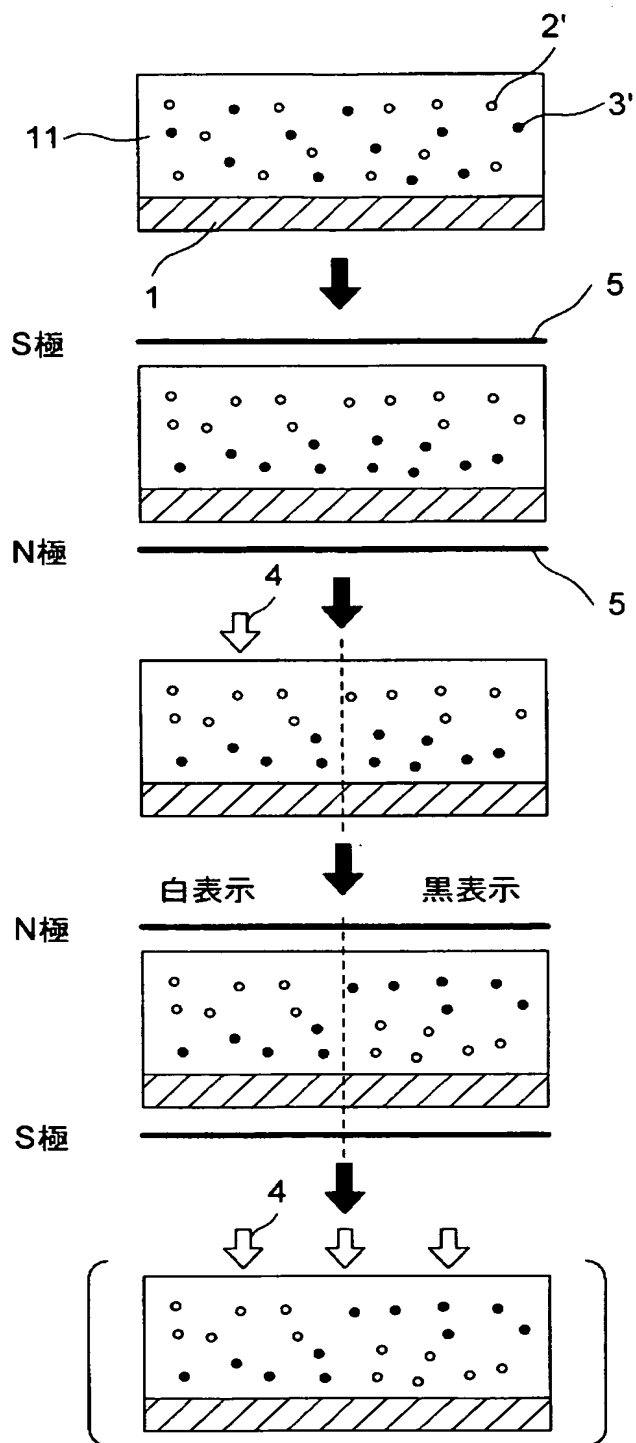
- 1 支持体
- 2 磁気泳動性白色粒子
- 2' 非磁性白色粒子
- 3 非磁性黒色粒子
- 3' 磁気泳動性黒色粒子
- 4 光硬化部（光照射）
- 5 磁石
- 6 磁気泳動性イエロー色粒子
- 7 磁気泳動性マゼンタ色粒子
- 8 磁気泳動性シアン色粒子
- 9 黒色染料及び光重合性組成物
- 10 マイクロカプセル
- 11 光重合性組成物
- 12 凹状加工支持体
- 13 青感光性光重合性組成物
- 14 緑感光性光重合性組成物
- 15 赤感光性光重合性組成物

【書類名】 図面

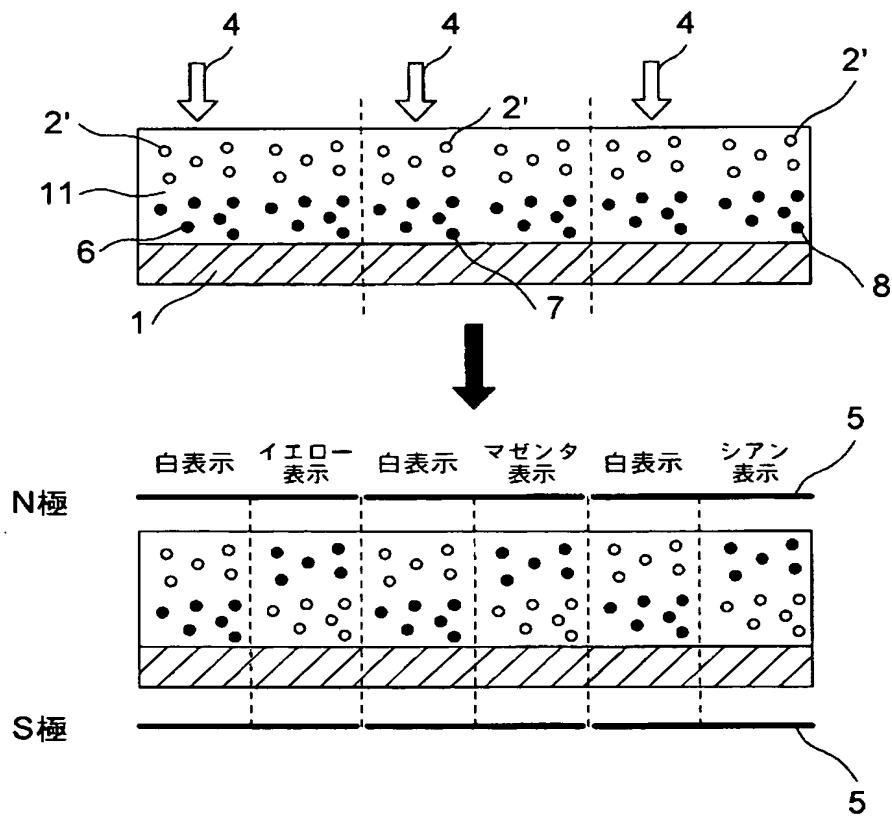
【図 1】



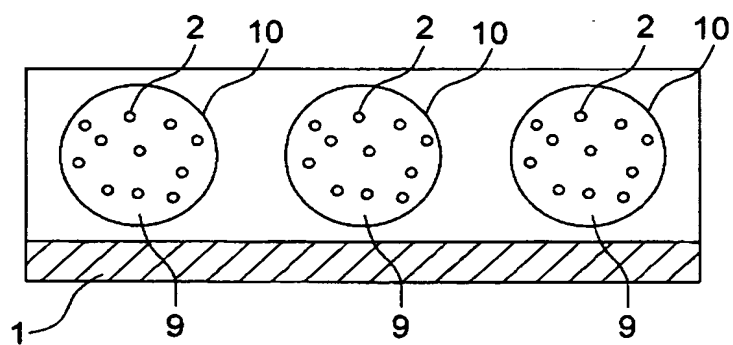
【図 2】



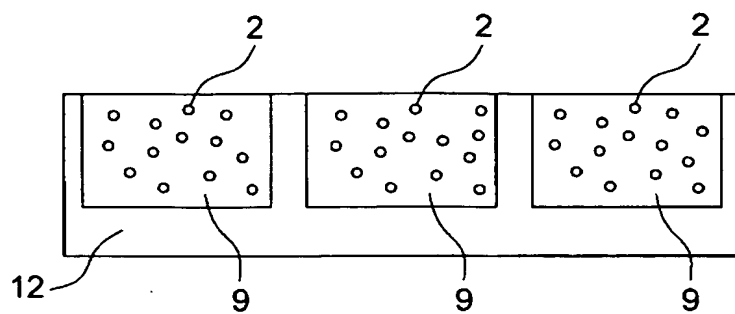
【図 3】



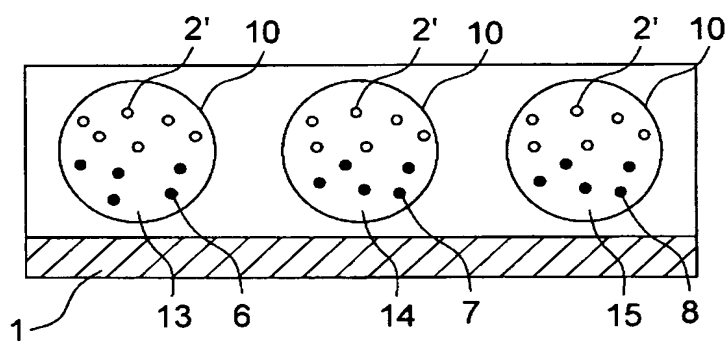
【図 4】



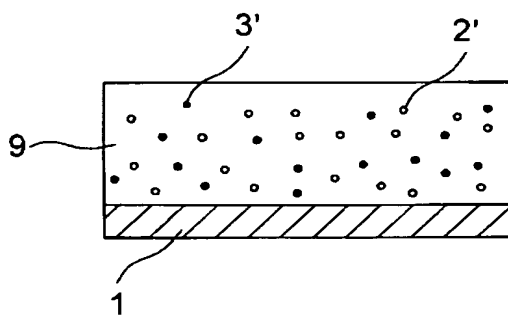
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 簡便な処理方法と材料構成を用いて、画像保存性に優れた新たな記録材料及びその画像形成方法を提供すること。

【解決手段】 支持体上に磁気泳動性着色粒子及び光重合性組成物を含有する層を有する記録材料であって、前記磁気泳動性着色粒子が白色粒子又は黒色粒子を含むことを特徴とする記録材料。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 9 0 8 0 2
受付番号	5 0 3 0 0 5 1 6 3 7 0
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 5 年 3 月 3 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 3月28日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 9 0 8 0 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
 [変更理由] 新規登録
 住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
 氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日
 [変更理由] 名称変更
 住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
 氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号
 氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社